



Int. Cl. E02D

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ESTERES DE PIPERIDINOLES" a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

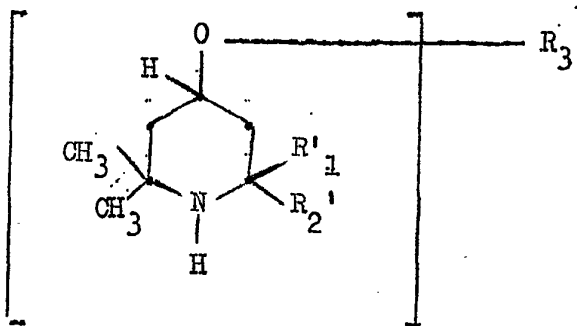
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a nuevos derivados de piperidina y en particular a nuevos ésteres de alquil sustituido p-hidrox-arilo o ésteres de alquil sustituido p-hidroxi-aralquilo de 2,2-dimetilpiperidin-4-ol, útiles como estabilizadores para polímeros, especialmente polipropileno.

En la patente alemana nº 1.929.928 se describen los compuestos de la fórmula

10.



409078



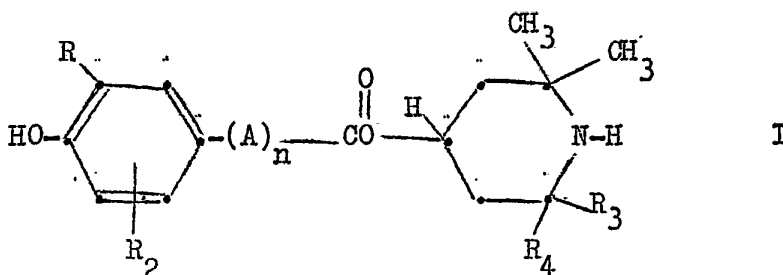
en la que R_1' y R_2' son iguales o diferentes y son, por ejemplo, grupos de metilo, $n' = 1$ a 3 y R_3' , cuando $n' = 1$, es entre otros, un grupo de acilo derivado de ciertas clases del ácido monocarboxílico de las que unicamente se describen los ácidos carboxílicos de arilo, arilo sustituido por cloro y aralquilo.

5.

Ahora se describe una nueva clase de ésteres derivados de los ácidos carboxílicos de arilo y aralquilo sustituidos en la fracción de arilo por grupos hidroxílicos o alquílicos.

Según el presente invento se proporcionan compuestos que tienen la fórmula general

10.

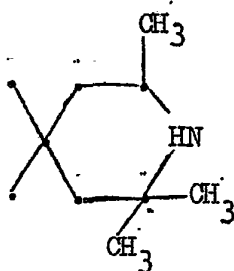


15.

en la A es $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, R_1 y R_2 son iguales o diferentes y cada uno es un grupo alquílico de cadena línea o ramificada con 1 a 6 átomos de carbono, 1-metilciclohexilo o alfa, alfa-dimetil-bencilo, R_3 y R_4 son iguales o diferentes y cada uno es un grupo alquílico con 1 a 12, de preferencia 1 a 6, átomos de carbono o R_3 y R_4 junto con el átomo de carbono al que están enlazados forman un radical alicíclico saturado con 5 a 8 átomos de carbono o el grupo de la fórmula

20.

25.



y n es 0 o 1.

409078

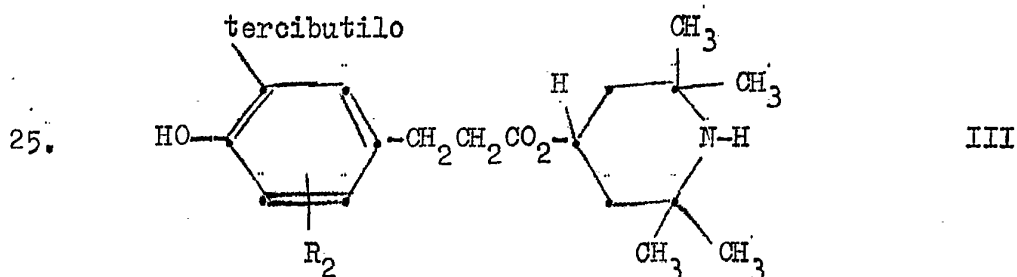
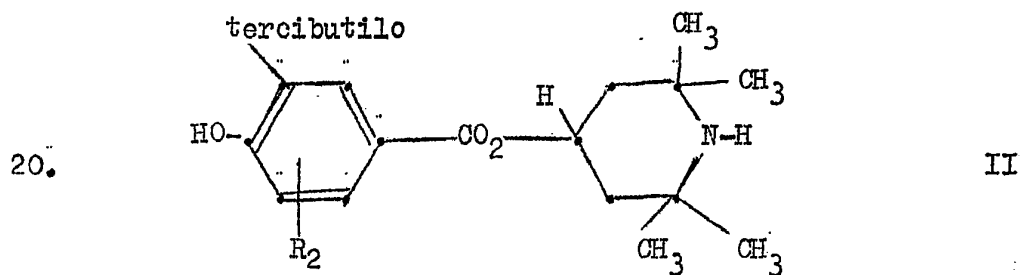


5. Ejemplos de R_1 y R_2 son el metilo, etilo, n-pro-pilo, isopropilo, butilo secundario, butilo terciario, pentilo terciario (1,1-dimetilpropilo) y hexilo terciario (1,1-dimetilbutilo). R_1 y R_2 son, de preferencia, uno o ambos, butilo terciario, aunque se comprenderá que el butilo terciario es un grupo voluminoso y que, por consiguiente, es improbable que dos de dichos grupos se situen sobre átomos de carbono adyacentes del núcleo fenílico.

10. Ejemplos de R_3 y R_4 son el metilo, etilo, isopropilo, n-butilo, n-hexilo, n-octilo, o n-dodecilo. Sin embargo, R_3 y R_4 son de preferencia, cada uno un grupo metílico.

Se prefieren los compuestos de la fórmula I en los que la agrupación A es $-\text{CH}_2, \text{CH}_2-$ y n es 1; otros grupos preferidos de compuestos son aquellos en los que n es 0.

15. Los compuestos preferidos de la fórmula I son los que tienen la fórmula II y III:



En las fórmulas II y III, R_2 es, de preferencia, un grupo de butilo terciario enlazado en la posición orto

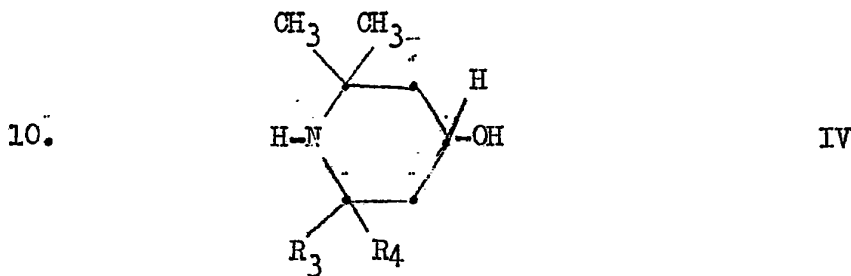
409078

= 4 =

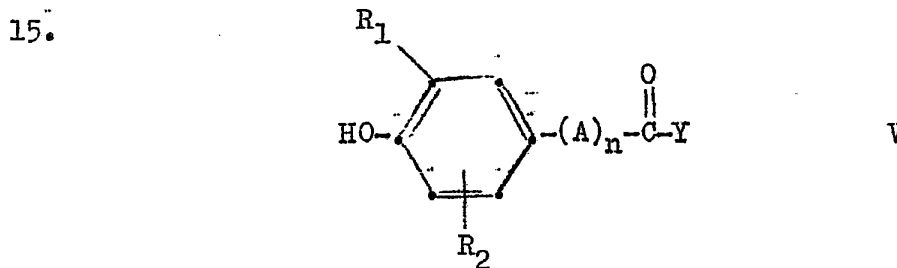


al grupo hidroxilo o un grupo metílico enlazado en la posición orto o meta al grupo hidroxilo.

- El presente invento proporciona, asimismo, un primer procedimiento con el que se obtienen los compuestos de la fórmula I y que comprende hacer reaccionar el piperidinol de la fórmula IV:



con un haluro de ácido que tiene la fórmula



20. en la que R_1 , R_2 , A y n tienen el significado indicado antes e Y es halógeno, de preferencia cloro, en presencia de una sustancia ligadora de hidrácido, por ejemplo, una base como trietilamina; por otra parte, un exceso del reactivo amínico sirve adecuadamente como compuesto ligador de hidrácido.
- 25.

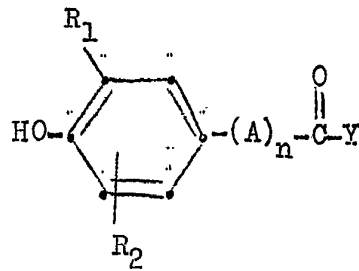
Según el presente invento se proporciona, asimismo, un segundo procedimiento con el que se obtiene un compuesto de la fórmula I y que comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula IV con un éster que tiene la fórmula:

409078

= 5 =



29



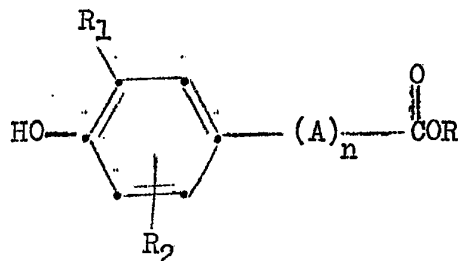
V

5. en la que R es un grupo alquílico con 1 a 6 átomos de carbono, de preferencia un grupo metílico o etílico, en presencia de un catalizador de transesterificación como una amida de metal alcalino, por ejemplo amida lítica.

10. El segundo procedimiento de conformidad con el invento se lleva a cabo, convenientemente, fundiendo entre sí los reactivos y agitando la masa fundida hasta que se completa la reacción, que se determina, por ejemplo, recogiendo el alcohol producido en la reacción y deteniendo la reacción cuando se ha separado la cantidad teórica de alcohol.

15. El presente invento proporciona, asimismo, un tercer procedimiento, menos preferido, con el que se obtiene un compuesto de la fórmula I y que comprende hacer reaccionar el piperidinol de la fórmula IV con un ácido carboxílico que tiene la fórmula

20.



VI

25. en la que R₁, R₂, A y n tienen el significado indicado antes, en presencia de un catalizador de esterificación que es, de preferencia, un catalizador neutro, por ejemplo



409078

un titanato tetraalquílico.

Los materiales de partida de la fórmula V, VI y VII pueden prepararse todos ellos con métodos de por sí bien conocidos.

5. Los compuestos específicos de la fórmula I incluyen los siguientes:
- 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4,4',5'-dimetil-4'-hidroxibenzoato,
- 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4-beta(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)propionato,
10. 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4-3',5'-diisopropil-4'-hidroxibenzoato,
- 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4-beta(3',5'-diisopropil-4'-hidroxifenil)propionato,
15. 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4-3'-tercibutil-5'-metil-4'-hidroxibenzoato,
- 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4-beta(3'-tercibutil)-5'-metil-4'-hidroxifenil)propionato,
- 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4-beta(3'-tercibutil-6'-metil-4'-hidroxifenil)propionato,
20. 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4-3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxibenzoato,
- 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)acetato,
25. 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4-beta(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)propionato,
- 1-aza-4-[3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxibenzoiloxil]-2,2-dimetilespiro[5,5]undecano,
- 1-aza-4-[-beta(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)propio-

409078

= 7 =



- noxil]-2,2-dimetilespiro[5,5]undecano,
1,9-diaza-4-[3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxibenzoiloxi]-
-2,2,8,9,10,10-octametilespiro[5,5]undecano,
2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4-[3',5'-bis(alfa,alfa-dime-
5. tilbencil)-4'-hidroxibenzoato],
2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4-[3',5'-bis(1"-metilcilo-
hexil)-4'-hidroxifenil]propionato,

- El presente invento proporciona además una com-
posición que comprende un material orgánico y una cantidad
10. estabilizante de un compuesto que tiene la fórmula I según
se ha definido antes.

- Se ha descubierto que los compuestos de la fórmula
I imparten a las poliolefinas un grado excepcionalmente
15. elevado de estabilidad frente al deterioro inducido, normal-
mente, por los efectos de la radiación ultravioleta o la
exposición al calor. Además, esta estabilidad mejorada se
logra sin que se afecten las propiedades del calor de la
poliolefina tratada. Los estabilizadores del invento pro-
20. porcionan una efectiva estabilización frente a la luz y/o
el calor, especialmente para polietileno, polipropileno y
poliestireno de reducida y elevada densidad, así como para
polímeros de buteno-1, penteno-1, 3-metil-buteno-1, hexeno-1
4-metilpenteno-1, 4-metilhexeno-1 y 4,4-dimetil-penteno-1,
25. y asimismo, co- y terpolímeros de olefinas, particularmente
de etileno y propileno.

Otros materiales orgánicos susceptibles de sufrir
degradación por los efectos de la luz y cuyas propiedades
se mejoran mediante la incorporación de un compuesto de la



fórmula I incluyen materiales poliméricos naturales y sintéticos, por ejemplo cauchos naturales y sintéticos, comprendiendo estos últimos, por ejemplo, homo-, co- y terpolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno.

5. Los polímeros sintéticos específicos incluyen el cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno y copolímeros de cloruro de vinilo, acetato de polivinilo, así como los polímeros de condensación derivados de las agrupaciones de éter, éster (derivado de los ácidos carboxílicos, sulfónicos o carbónicos), amida o uretano. Estos polímeros pueden, por ejemplo, formar la base de medios de revestimiento superficial como pinturas y barnices que tienen una base de aceite o resina, por ejemplo una resina alquídica o poliamídica.

15. La cantidad del compuesto de la fórmula I que se incorpora en el material orgánico para lograr la máxima protección contra la degradación derivada de la luz varia según las propiedades del material orgánico tratado y según la severidad de la radiación lumínica y la duración de la exposición. Sin embargo, para la mayoría de los fines es suficiente emplear una cantidad del compuesto de la fórmula I comprendida entre la gama de 0,01% a 5% en peso, de preferencia 0,1% a 2% en peso basado en el peso del material orgánico sin tratar,

20. Los compuestos de la fórmula I pueden incorporarse en el material polimérico mediante las técnicas conocidas para combinar aditivos con un polímero. Por ejemplo, el compuesto de la fórmula I y el polímero pueden combinarse en una mezcladora interna. Alternativamente, los compuestos de la fórmula I pueden adicionarse en forma de solución o

- 25.

409078

= 9 =



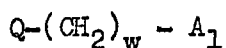
5. pasta en un disolvente o dispersante apropiado, por ejemplo, un disolvente orgánico inerte, como el metanol, etanol o acetona a polímero en polvo y mezclarse íntimamente el conjunto en una mezcladora, separando subsiguientemente el disolvente. Según otra alternativa, el compuesto de la fórmula I puede adicionarse al polímero durante la preparación de éste, por ejemplo en la etapa látex de la producción de polímero, para proporcionar material polimérico preestabilizado.

10. Opcionalmente, la composición del invento puede contener uno o más aditivos adicionales, especialmente aquellos que se utilizan en las formulaciones de polímeros, como antioxidantes de tipo fenólico o amínico, absorbedores de rayos ultravioleta y protectores de la luz, estabilizadores de fosfito, desintegradores de peróxido, estabilizadores de poliamida, coestabilizadores básicos, estabilizadores de cloruro de polivinilo, agentes de nucleización, plastificantes, lubricantes, emulsionantes, agentes antiestáticos, anti-combustibles, pigmentos, negro de carbón, asbestos, fibras de vidrio, caolín y talco.

15. 20. Por consiguiente, el presente invento incluye composiciones binarias, terciarias y multicomponentes que contienen el estabilizador de la fórmula I junto con uno o más aditivos funcionales para polímeros.

Ejemplos de antioxidantes apropiados son aquellos del tipo del fenol interrumpido como los elegidos de los grupos siguientes:

25. (1) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula general



409078

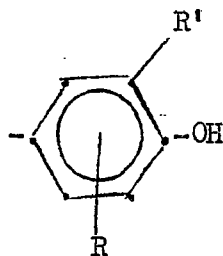
= 10 =



n la que

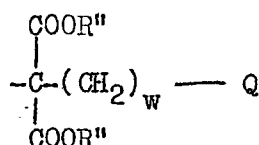
Q es

5.



A, es - $\text{CR}(\text{COOR}'')_2$

10.



R es hidrógeno o alquilo inferior

R' es alquilo inferior

15.

R'' es un grupo alquílico que tiene 6 a 24 átomos de carbono

w es un número entero de 0 a 4.

Ejemplos ilustrativos de los compuestos antes representados son:

20. di-n-octadecil-alfa-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-malonato

di-n-octadecil-alfa-(3-tercibutil-4-hidroxi-5-metil-bencil)-malonato, que se describe en la patente holandesa nº 6.711.199 del 19 de febrero de 1968.

25. di-n-octadecil-alfa, alfa'bis-(3-tercibutil-4-hidroxi-5-metilbencil)malonato, que se describe en la patente holandesa nº 6.803.498 del 18 de Septiembre de 1968.

(2) Los compuestos fenólicos que tienen la fórmula general

409078

= 11 =

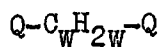


Q - R

Ejemplos ilustrativos de los compuestos antes indicados son:

5. 2,6-di-tercibutil-p-cresol,
2-metil-4,6-di-tercibutilfenol y similares,
2,6-di-octadecil-p-cresol.

(2) Los compuestos fenólicos que tienen la fórmula



10. Ejemplos ilustrativos de los compuestos representados son:

- 2,2'-metilen-bis(6-tercibutil-4-metilfenol)
2,2'-metilen-bis(6-tercibutil-4-etilfenol)
4,4'-butiliden-bis(2,6-di-tercibutilfenol)
15. 4,4'-(2-butiliden)-bis(2-tercibutil-5-metilfenol)
2,2'-metilen-bis[6-(2-tercimetilciclohexil)-4-metilfenol]
2,2'-metilen-bis[3-tercibutil-5-etilfenol]
4,4'-metilen-bis(3,5-di-tercibutilfenol)
4,4'-metilen-bis(3-tercibutil-5-metilfenol)
20. 2,2'-metilen-bis(3-tercibutil-5-metilfenol)

y similares

Los compuestos fenólicos tienen la fórmula



Ejemplos ilustrativos de estos compuestos son:

25. 2,5-di-tercibutilhidroquinona
2,6-di-tercibutilhidroquinona
2,5-di-tercibutil-4-hidroxianisol.

(5) Los compuestos fenólicos que tienen la fórmula

409078

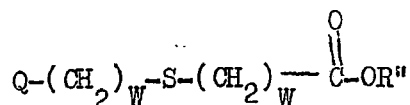


29

Q-S-Q

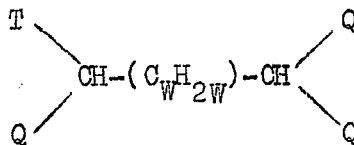
Ejemplos ilustrativos de estos compuestos son:

- 4,4'-tiobis-(2-tercibutil-5-metilfenol)
 4,4'-tiobis-(2-tercibutil-6-metilfenol)
 5. 2,2'-tiobis-(6-tercibutil-4-metilfenol)
 4,4'-tiobis-(2-metil-5-tercibutilfenol)
 (6) Los compuestos fenólicos que tienen la fórmula



Ejemplos ilustrativos de estos compuestos son:

10. octadecil-(3,5-dimetil-4-hidroxibenciltio)-acetato,
 dodecil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenciltio)-propionato.
 (7) Los compuestos fenólicos que tienen la fórmula



15.

en la que T es hidrógeno y

R o Q tienen el significado indicado antes.

Ejemplos ilustrativos de estos compuestos son:

20. 1,1,3-tris(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano,
 1,1,3-tris(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-butano,
 1,1,5,5-tetrakis-(3'-tercibutil-4'-hidroxi-6'-metilfenil)-
 -n-pentano.

- (8) Los compuestos fenólicos que tienen la fórmula

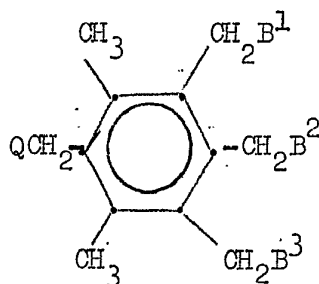
409078

= 13 =



1912

5.



10.

en la que B^1 , B^2 y B^3 son hidrógeno, metilo o Q, con la salvedad de que cuando B^1 y B^3 son Q entonces B^2 es hidrógeno o metilo y cuando B^2 es Q entonces B^1 y B^3 son hidrógeno o metilo.

Ejemplos ilustrativos de estos compuestos son:

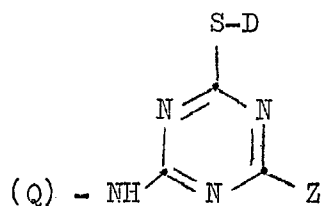
1,4-di(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno,

1,3,5-tri(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno.

15.

(9) Los compuestos fenólicos que tienen la fórmula

20.



en la que Z es NHQ, -S-D o -O-Q

D es un grupo de alquilo inferior que tiene

de 6 a 12 átomos de carbono o $-(C_{w}H_{2w})-S-R''$.

25.

Ejemplos ilustrativos de estos compuestos son:

2,4-bis-(n-octiltio)-6-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxianilina)-1,3,5-triazina

6-(4-hidroxi-3-metil-5-tercibutilanilino)-2,4,-bis-(n-octiltio)-1,3,5-triazina,



6-(4-hidroxi-3,5-dimetilanilino)-2,4-bis(n-octiltio)-
-1,3,5-triazina,

6-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilanilin)-2,4-bis-(n-octiltio)-
-1,3,5-triazina,

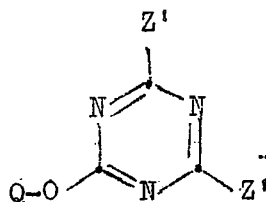
5. 6-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilanilin)-4-(4-hidroxi-3,5-
-di-tercibutilfenoxi)-2-(n-octiltio)-1,3,5-triazina.

2,4-bis(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilanilin)-6-(n-octiltio)-
-1,3,5-triazina.

10. Los estabilizadores fenólicos de triazina antes ci-
tados se describen más ampliamente en la patentes estadouni-
dense nº 3.255.191.

(10) Los compuestos fenólicos que tienen la fórmula

15.



en la que

20.

Z' es -O-Q, -S-D o $-S-(C_{2w}H_{2w})-SD$.

Ejemplos ilustrativos de estos compuestos son:

2,3-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenoxi)-6-(n-octiltio)-
-1,3,5-triazina,

25.

2,4,6-tris-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-1,3,5-tria-
zina,

6-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-2,4-bis-(n-octiltio-
etiltio)-1,3,5-triazina,

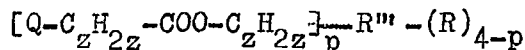
6-(4-hidroxi-3-metilfenoxi)-2,4-bis-(n-octiltio)-1,3,5-tria-
zina,

409078



- 6-(4-hidroxi-3-tercibutilfenoxi)-2,4-bis-(n-octiltioetiltio)-1,3,5-triacina,
- 6-(4-hidroxi-3-metil-5-tercibutilfenoxi)-2,4-bis-(n-octiltio)-1,3,5-triazina,
- 5. 2,4-bis-(4-hidroxi-3-metil-5-tercibutilfenoxi)-6-(n-octiltio)-1,3,5-triazina,
- 2,4,6-tris-(4-hidroxi-3-metil-5-tercibutilfenoxi)-1,3,5-triazina,
- 10. 6-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-2,4-bis-(n-octiltio-propiltio)-1,3,5-triazina,
- 6-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-2,4-bis-(n-dodeciltioetiltio)-1,3,5-triazina,
- 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-butiltio-1,3,5-triazina,
- 15. 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-(n-octadeciltio)-1,3,5-triazina,
- 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-(n-dodeciltio)-1,3,5-triazina,
- 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-(n-octiltio-propiltio)-1,3,5-triazina,
- 20. 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-(n-octiltio-etiltio)-1,3,5-triazina,
- 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-(n-dodeciltioetiltio)-1,3,5-triazina,
- 25. Los estabilizadores fenólicos de triazina antes indicados se describen más ampliamente en la patente estadounidense nº 3.255.191.

(11) Los compuestos fenólicos que tienen la fórmula





en la que

p es un número entero de 2 a 4,

R^m es un radical tetravalente elegido de los hidrocarburos alifáticos con 1 a 30 átomos de carbono,

5.

los mono y ditioéteres alifáticos con 1 a 30 átomos de carbono,

los mono y diéteres alifáticos con 1 a 30 átomos de carbono, y

10.

z es un número entero de 0 a 6.

Ejemplos ilustrativos de estos compuestos son:

Subclase I

n-octadecil-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato,

n-octadecil-2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-acetato,

15. n-octadecil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoato,

n-hexil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilbenzoato,

n-dodecil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilbenzoato,

neo-dodecil-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato,

dodecil-beta-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato,

20. etil-alfa-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)-isobutirato,

octadecil-alfa-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)-isobutirato,

octadecil-alfa-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)-propionato.

Subclase II

2-(n-octiltio)etil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoato,

25. 2-(n-octiltio)etil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenilacetato,

2-(n-octadeciltio)etil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil-acetato,

2-(n-octadeciltio)etil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-benzoato,

2-(2-hidroxi-etiltio)etil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoato,



409078

fenil)propionato.

sorbitol-hexa-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propionato,
1,2,3-butantriol-tris-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-
propionato],

5. 2-hidroxietil-7-(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxifenil)-hepta-
noato,

2-estearoiloxietil-7-(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxifenil)-
heptanoato,

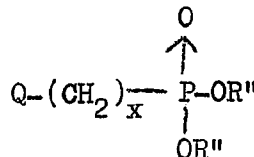
1,6-n-hexandiol-bis[3',5'-di-tercibutil-4-hidroxifenil)pro-
pionato],

10.

Los estabilizadores de éster fenólico de las sub-
clases I, II y III se describen más ampliamente en la patente
estadounidense nº 3.330.859.

(12) Los compuestos fenólicos que tienen la fórmula

15.



en la que

x es un número entero por valor 1 ó 2.

20.

Ejemplos ilustrativos de estos compuestos son:

di-n-octadecil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-fosfonato,
di-n-octadecil-3-tercibutil-4-hidroxibencil-5-metil-benzilfosfonato,
di-n-octadecil-1-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-etan-
fosfonato,

25.

di-n-tetradecil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencilfosfonato,
di-n-hexadecil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-fosfonato,
di-n-docosil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-fosfonato,
di-n-octadecil-3,5-di-terdibutil-4-hidroxibencilfosfonato,

Los fosfonatos fenólicos de dialquilo(superior) se

409078



2,2'-tiodietanol-bis(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)acetato,
dietilenglicol-bis[3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)propionato]
2-(n-octadecil)etil-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-
propionato,

5. 2,2'-tiodietanol-bis-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-
propionato,
estereamido-N,N-bis-[etilen-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-
fenil)propionato],

n-butilamino-N,N-bis-[etilen-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-
fenil)propionato],

10. 2-(2-estearoiloxietiltio)etil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-
benzoato,

2-(2-hidroxi-etiltio)etil-7-(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxi-
fenil)heptanoato,

15. 2-(2-estearoiloxietiltio)etil-7-(3-metil-5-tercibutil-4-
-hidroxifenil)heptanoato.

Subclase III

1,2-propilenglicol-bis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-
propionato],

20. etilenglicol-bis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-
propionato],

neopentilglicol-bis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-
propionato],

etilenglicol-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)acetato),

25. glicerín-1-n-octadecanoato-2,3-bis-(3,5-di-tercibutil-4-
-hidroxifenil)acetato,

pentaetiltritol-tetrakis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-
fenil)propionato],

1,1,1-trimetilol-etano-tris-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-

409078

= 19 =

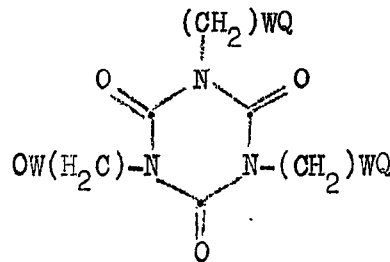


1972

describen más ampliamente en la patente estadounidense nº 3.281.505.

(13) Los compuestos fenólicos que tienen la fórmula

5.



en la que W y Q tienen el significado indicado antes.

10.

Ejemplos ilustrativos de dichos compuestos son: tris-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)isocianurato, tris-(3-tercibutil-4-hidroxi-5-metilbencil)isocianurato.

15.

Los isocianuratos de hidroxifenilalqueno se describen más ampliamente en la patente estadounidense nº 3.351.483.

Los estabilizadores de hidrocarburos fenólicos son conocidos y muchos de ellos se encuentran en el comercio.

20.

Si bien cualquiera de los antioxidantes antes indicados puede ser útil en combinación con los estabilizadores de luz ultravioleta de este invento, los antioxidantes preferidos los constituyen los fenoles interrumpidos de los grupos 1, 8, 9, 10, 11, 12 y 13 antes citados. Los fenoles interrumpidos más preferidos son los comprendidos en los grupos 1, 9, 11, 12 y 13.

25.

Otros ejemplos de antioxidantes son los de la serie aminoarílica, por ejemplo los derivados de anilina y naftilamina, así como sus derivados heterocíclicos, tales como:



- fenil-1-naftilamina,
 fenil-2-naftilamina,
 N,N'-difenil-p-fenildiamina,
 N,N'-di-secubutil-p-fenilendiamina,
5. 6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina,
 6-dodecil-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina,
 mono- y di-octiliminodibencilo y 2,2,4-trimetil-1,2-dihidro-
 quinolina polimerizada.
10. Los absorbedores de rayos ultravioleta y los protec-
 tores de la luz incluyen
- (a) 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, por ejemplo, deri-
 vados de 5'-metilo; 3',5'-di-tercibutilo; 5'-tercibuti-
 lo; 5-cloro-3',5'-di-tercibutilo; 5-cloro-3'-tercibutil-
 15. -5'-metil-; 3'-secubutil-5'-tercibutilo; 3'-[alfa-me-
 tilbencil]-5'-metilo; 3'-(alfa-metilbencil)-5'-metil-
 -5-cloro-; 4'-octoxi-; 3',5'-di-terciamil; 3'-metil-5'-
 -carbometoxietilo; 5-cloro-3',5'-di-terciamilo.
- (b) 2,4-bis-(2'-hidroxifenil)-6-alkuil-8-triazinas, por ejem-
 plo, derivados de 6-etilo o 6-undecilo.
20. (c) 2-hidroxibenzofenonas, por ejemplo, derivados de 4-hi-
 droxi, 4-metoxi, 4-octoxi-, 4-deciloxi-, 4-dodeciloxi-,
 4,2',4'-trihidroxi o 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi.
- (d) 1,3-bis(2'-hidroxibenzoil)-bencenos, por ejemplo,
 25. 1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-hexiloxibenzoil)benceno,
 1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-octoxibenzoil)benceno,
 1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-dodeciloxybenzoil)benceno.
- (e) ésteres arílicos a partir de ácidos benzoicos opcional-
 mente sustituidos como fenilsalicilato, octilfenilsali-
 cilato, dibenzoil-resorcinol, bis-(4-tercibutilbenzoil)-

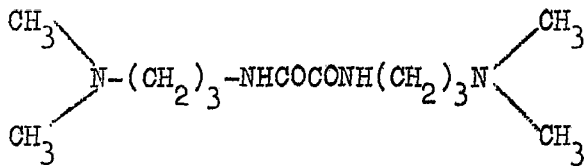
409078

= 21 =



resorcinol, benzoilresorcinol y 2,4-di-tercibutil-fenil-éster, -octadecil-éster y -2-metil-4,6-di-tercibutil-fenil-éster del ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-benzoico.

5. (f) acrilatos, por ejemplo, éster etílico o iso-octílico del ácido alfa-ciano-beta,beta-difenilacrílico, éster metílico o butílico del ácido alfa-carbometoxi-cinnámico y N-(beta-carbonetoxivinil)-2-metil-indolina.
- (g) Los compuestos de níquel, tales como los complejos de níquel de 2,2'-tiobis-(4-tercioctilfenol), por ejemplo los complejos 1:1 y 1:2, presentando opcionalmente otros enlaces como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexil-dietanolamina; complejos de níquel de bis-(4-tercioctilfenil)sulfona como el complejo 2:1, presentando opcionalmente otros enlaces como el ácido 2-etilcaprónico; dibutil-ditiocarbamatos de níquel; sales de níquel de ésteres monoalquílicos del ácido 4-hidroxi-3,5-di-tercibutil-bencilfosfónico como los ésteres metílico, etílico o butílico; el complejo de níquel de 2-hidroxi-4-metil-fenil-undecilcetonoxima; y níquel-3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-benzoato, y
10. (h) diaminas del ácido oxálico, por ejemplo, 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-tercibutil-oxanilida,
15. 2,2'-di-dodeciloxi-5,5'-di-tercibutil-oxanilida, 2-etoxi-5-tercibutil-2'-etil-oxanilida, 2-etoxi-2'-etil-oxanilida
20. mezclas de oxanilidas de o- y p-metoxi y -etoxi disubstituidas y el compuesto de la fórmula
- 25.



- Los estabilizadores de fosfito incluyen fosfito de trifenilo, fosfitos de difenilalquilo, fosfitos de dialquil-fenilo, fosfito de trinonilfenilo, fosfito de trilaurilo, fosfito de trioctadecilo, 3,9-di-isodeciloxi-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaspiro-(5,5)-undecano y tri-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)fosfito.
- 5.
10. Los compuestos de descomposición de peróxido para poliolefinas incluyen ésteres de los ácidos beta-tiodipropiónicos, por ejemplo los ésteres de laurilo, estearilo, miristilo o tridecilo, sales de mercaptobencimidazoles como la sal de zinc y la difeniltiourea.
15. Los estabilizadores apropiados de poliamida incluyen las sales cúpricas en combinación con yoduros y/o otros compuestos fosfóricos y sales de manganeso bivalente.
- Los coestabilizadores básicos son, por ejemplo, polivinilpirrolidona, melamina, benzoguanamina, cianurato
20. de trialilo, dicianidamida, derivados de urea, derivados de hidrazina, aminas, poliamidas, poliuretanos sales alcalinas o alcalinotérreas de ácidos grasos superiores saturados o insaturados como el estearato cálcico.
- Los estabilizadores de cloruro de polivinilo incluyen compuestos orgánicos de estaño, compuestos orgánicos de plomo y sales de Ba/Cd de ácidos grasos.
25. Ejemplos de agentes de nucleación son el ácido 4-tercibutil-benzoico, el ácido adípico y el ácido difenilacético.

409078



Como en el compuesto de la fórmula I se emplea ventajosamente cualquier aditivo ulterior en una proporción comprendida dentro de la gama de 0,01% a 5% en peso, basado en el peso del material polimérico sin tratar.

5. En combinaciones binarias con uno o más de los antioxidantes antes indicados o en combinaciones terciarias con dichos antioxidantes y absorbedores de rayos ultravioleta anteriormente referidos, los compuestos de la fórmula I proporcionan envasados estabilizantes muy efectivos en formulaciones de poliolefinas.
- 10.

A continuación se expondrán algunos ejemplos en los que los porcentajes son en peso, a menos que se indique de otro modo.

EJEMPLO 1

15. Una mezcla de 15,70 partes de 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol, 29,20 partes de metil-beta-(3,5-di-terci-butil-4-hidroxifenil)propionato y 1,00 parte de amida lítica se agitaron conjuntamente en una fusión a 150°C durante cinco horas. El metanol formado durante la reacción se eliminó utilizando un aparato modificado Dean and Stark.
20. La masa de la reacción enfriada se sometió a cromatografía de columna en una columna de alúmina utilizando éter de petróleo como disolvente para obtener 2,2,6,6-tetrametil-piperidinil-4-beta-(3',5'-di-terci-butil-4'-hidroxi-fenil) propionato en forma de un sólido blanco que tiene un punto de fusión de 77-78°C y el análisis elemental en peso siguiente:
-



	Hallado	Calculado para $C_{26}H_{43}NO_3$
5. Carbono	74,97	74,78
Hidrógeno	10,37	10,38
Nitrógeno	3,16	3,35

EJEMPLO 2

- Una mezcla de 9,5 partes de 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol y 9,50 partes de cloruro de 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoilo en 150 partes de benceno seco se agitaron en condiciones de reflujo durante 6 horas. Se dejó enfriar la solución y se separó por filtración el precipitado blanco formado. La separación del benceno por destilación bajo presión reducida proporcionó un aceite amarillo que solidificó lentamente; la adición de éter precipitó un sólido cristalino que se filtró, se lavó con éter y se secó para obtener 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxi-benzoato) en forma de un sólido blanco que tiene un punto de fusión de 180-182°C y el análisis elemental en peso siguiente:

	Hallado	Calculado para $C_{24}H_{39}NO_3$
25. Carbono	74,28	74,02
Hidrógeno	9,84	10,03
Nitrógeno	3,71	3,60

EJEMPLOS 3 y 4

- Se homogeneizaron 38 partes de polipropileno con 0,076 parte de n-octadecil-bota-(4'-hidroxi-3',5'-tercibutilfenil)propionato en una máquina amasadora durante un pe-

409078

= 25 =



ríodo de 3 minutos. Luego se adicionó 0,19 parte del producto del ejemplo 1 o del ejemplo 2 y se prosiguió la homogeneización durante otros 7 minutos.

- Se separó la mezcla homogeneizada de la amasadora
5. y se prensó en una prensa, a una temperatura de 200°C, hasta un grosor de 2 a 3 mm. Luego se cargaron 9 partes de la mezcla de polipropileno en una segunda prensa en la que las placas de prensa se protegieron con una lámina de aluminio de 0,1 mm de grosor. La muestra se circundó mediante
10. cuatro tiras de acero de 0,3 mm de grosor, formando un cuadrado para actuar como separadores entre las láminas de aluminio. Se cerró la prensa y no se aplicó presión durante 2 minutos. Luego se aumentó la presión, durante 2 minutos, hasta un máximo de 12 toneladas y se mantuvo
15. esta presión durante 2 minutos más, siendo la temperatura de 260°C. Se eliminó la presión y el material (0,3 mm de grosor) se enfrió con agua corriente.

- 2,2 partes de este material se cortaron en la forma de un cuadrado y se volvieron a cargar en la prensa. Las
20. condiciones fueron como para el prensado anterior a excepción de que se utilizó lámina de acero de 0,1 mm de grosor para separar las láminas de aluminio. Se cerró la prensa y no se aplicó presión durante 2 minutos. En otros dos minutos se aumentó la presión a 8 toneladas, siendo la temperatura
25. de la prensa de 260°C. Se mantuvo esta presión durante 2 minutos y luego se eliminó la presión. El "emparedado" de la lámina de polipropileno de 0,1 mm de grosor y las láminas de aluminio fue separado y templado inmediatamente durante una hora en un horno de circulación de aire a 150°C.

100078

= 26 =



Luego se enfrió el "emparedado" en agua fría corriente y se separaron las láminas de aluminio de la lámina interna de polipropileno extrayéndose los separados de lámina de acero.

5. De la lámina de 0,1 mm se separó una porción que medía 44 mm x 160 mm, se expuso a la irradiación de la luz en un dispositivo fadeómetro que constaba de una batería circular de 28 lámparas alternadas de luz solar y luz negra. Las lámparas de luz solar estaban constituidas por lámparas fluorescentes de dos pies de longitud y 20 vatios y se caracterizaban por tener una emisión de punta de 3.000 unidades Angstrom y las lámparas de luz negra estaban constituidas por lámparas ultravioleta, de dos pies de longitud y 20 vatios que se caracterizaban por tener una emisión de punta de 3.500 unidades Angstrom. La muestra se hizo girar concéntricamente en torno a la batería de lámparas de forma que la radiación de éstas se distribuyó uniformemente sobre la porción sometida a ensayo.

10. Se examinó periódicamente la muestra expuesta y se anotó el tiempo (T) con el que la muestra alcanzó el 50% del estiramiento inicial en rotura.

15. Se llevaron a cabo ensayos similares sobre muestras de polipropileno que no contenían estabilizador y conteniendo un estabilizador conocido, por ejemplo (2,2,6,6-tetrametil-piperidinil-4)benzoato descrito en la patente alemana Nº 1.929.928. Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla I siguiente.

Los resultados de la Tabla I demuestran que los compuestos de la presente invención ofrecen una destacada

409078

= 27 =



superioridad como estabilizadores de luz/calor para polipropileno sobre la estructura referida más cerrada que se describe concretamente en la patente alemana nº 1.929.928.

TABLA I

Ejemplo	Aditivos	Tiempo para la fijación en el ensayo de envejecimiento por calor (horas)	Tiempo del 50 % del alargamiento inicial en rotura en el ensayo de envejecimiento por luz (horas)
-	ninguno	2	125
-	2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4-benzotao	2	330
3	2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4-3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxibenzoato	11	437
4	2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4-beta-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)propionato	18	655

20.

EJEMPLO 5

Se mezclaron en seco e intensamente 1000 partes de polvo de polipropileno sin estabilizar con 1 parte en peso de n-octadecil-beta-(4'-hidroxi-3',5'-di-tercibutilfenil)propionato y 2 partes en peso del producto

25.

del ejemplo 1.

Se extrusionó la mezcla seca con temperatura del

409078

= 28 =



1972

cilindro comprendida entre 180° y 220°C y se granuló el cabo resultante. La formulación estabilizada así obtenida se fundió por centrifugación y se estiró bajo las condiciones siguientes:

5.	temperatura de la extrusora	230/265/275°C
	temperatura de fusión en la matriz	270°C
	velocidad de la hilera	400 m/minuto
	proporción del estirado	1:5
	titulación del multifilamento	130/137 denier
10.	resistencia a la tensión	6 g/denier

El multifilamento obtenido se montó en un porta muestras de un aparato Xenotest 150 (Quarzlampen GmbH) utilizando cartulina blanca como respaldo. Con intervalos de 200 horas de exposición se examinaron 5 muestras de fibra y se determinó su resistencia a la tensión retenida. Los datos obtenidos se trazan gráficamente frente al tiempo de exposición y el tiempo de exposición (T) para obtener el 50% de pérdida de la resistencia a la tensión original se deriva del diagrama. Este valor se toma como el tiempo de falla.

Los datos obtenidos se representan en la tabla II que sigue la cual incluye, asimismo, datos relativos a un experimento de control (sin estabilizador de luz) y datos relativos a un experimento comparativo utilizando un estabilizador de luz que se encuentra en el comercio.



409078

, = 29 =



TABLA II

Ejem- plo	Aditivos	Tiempo (T) de la re- sistencia retenida del 5% (horas)	Factor $\frac{T \text{ (aditivo)}}{T \text{ (control)}}$
5.	- ninguno	430	1
-	2-(2'-hidroxi-3',5'-di- tercibutilfenil)-5-clo ro-benzotriazol	530	1.2
10.	5 2,2,6,6-tetrametil-pi peridinil-4-beta-(3', 5'-di-tercibutil-4'- hidroxifenil)propiona to	1500	3.5

15.

El efecto mejorado de la estabilización frente a la luz producido por el compuesto del invento, comparado con los efectos producidos en los experimentos de control y comparativos, se desprende claramente de los datos de la Tabla II.

= . =

N O T A

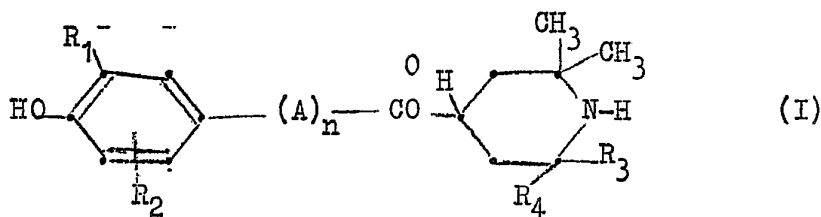
20.

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente británica nº 55486/71 del 30 de Noviembre de 1971.



1.- Procedimiento para la preparación de nuevos ésteres de piperidinoles, y en particular nuevos ésteres de alquil-substituido p-hidroxiaril o de alquil substituido p-hidroxiaralquilo de 2,2-dimetilpiperidin-4-ol, aptos como estabilizantes para polímeros y en especial para propileno, de la fórmula general I

5.



donde A es $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-$,

10.

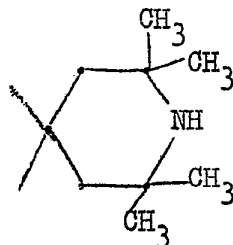
15.

R_1 y R_2 son iguales o diferentes y cada uno es un grupo alquílico de cadena lineal o ramificada con 1 a 6 átomos de carbono, o 1-metilciclohexilo, o alfa,alfa-dimetilbencilo,

20.

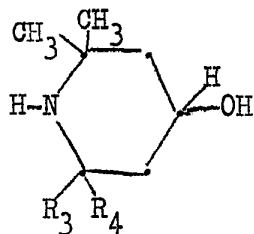
R_3 y R_4 son iguales o diferentes y cada uno es un grupo alquílico con 1 a 12 átomos de carbono, o R_3 y R_4 junto con el átomo de carbono al que están enlazados forman un radical alicíclico saturado con 5 a 8 átomos de carbono, o el grupo de fórmula

25.



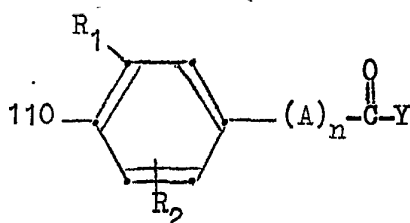
y n es 0 o 1,

caracterizado por hacerse reaccionar un piperidinol de la fórmula IV



IV

5. con un haluro de ácido de la fórmula V



V

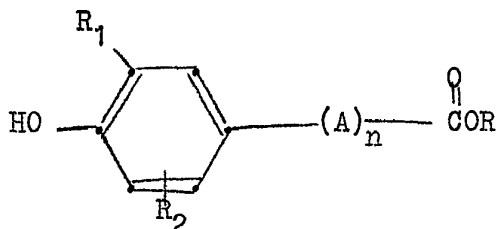
10.

donde R_1 , R_2 , A y n tienen el significado ya expresado antes, e Y es halógeno, preferentemente cloro; cuya reacción se verifica en presencia de un agente ligador de ácido halogénico, tal como trietilamina, u, opcionalmente, un exceso de la amina reaccionante.

15.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, en una variante del mismo, se hace reaccionar el compuesto de fórmula IV, antes definido, con un éster de la fórmula VI

20.



VI

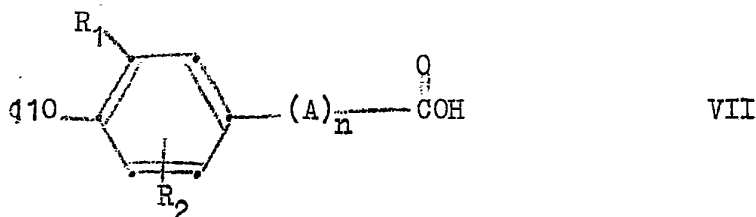
25. donde R es un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono y preferentemente metilo o etilo; cuya reacción se verifica en presencia de un catalizador de transesterificación, opcionalmente un amiduro de metal alcalino, tal como amiduro de litio.



3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la reacción de transesterificación se verifica preferentemente en estado de fusión de los agentes reaccionantes, completándose la misma cuando se ha separado la cantidad teórica de alcohol formado en ella.

4.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, en otra variante del mismo, se hace reaccionar el piperidinol de la fórmula IV, ya indicado, con un ácido carboxílico de la fórmula VII

10.



15. donde R₁, R₂, A y n tienen el mismo significado ya descrito; cuya reacción se efectúa en presencia de un catalizador de esterificación, preferentemente neutro, tal como titanato de tetralquilo.

20. 5.- Procedimiento para la preparación de nuevos ésteres de piperidinoles.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 32 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 29 Noviembre 1972

p.a. JAIME ISERN
p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO